

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6481

(11)

212 727

Int. Cl.³

3(51)

C 04 B

7/24

C 04 B

7/35

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 04 B/ 2068 168
(31) 5126/82

(22) 17.11.83

(43) 22.08.84
(33) DK

(71) siehe (73)

(72) RASMUSSEN, POUL L., DIPL.-ING., DK;

(73) AKTIESELSKABET AALBORG PORTLAND-CEMENT-FABRIK, AALBORG, DK

(54) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER EIGENSCHAFTEN EINES PULVERS

(57) Ein Eisen(II)sulfathydrat-Produkt für die Verwendung als Chromat-reduzierendes Agens für trockenen Zement wird aus einem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat durch eine oder mehr Behandlungen hergestellt, die aus einem milden Trocknen, einer Pulververdünnung, einer physikalischen Absorption und einer chemischen Absorption ausgewählt werden. Das technische Eisen(II)sulfatheptahydrat wird insbesondere mit Flugasche oder Gips gemischt und einem milden Trocknen bei Temperaturen in dem Bereich von 20 bis 60°C unterworfen.

- 1 -

Berlin, den 2.3.1984

63 221/17

Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften eines Pulvers

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung eines Pulvers, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung einer trockenen Zementmischung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der europäischen Patentanmeldung Nr. 81110557.6 (Publikation Nr. O 054 314) ist ein Verfahren zur Herstellung einer trockenen Zementmischung mit einem reduzierten oder im wesentlichen eliminierten Gehalt an wasserlöslichem Chromat beschrieben, das das Mahlen eines Ausgangsmaterials umfaßt, das einen Zementbindemittelklinker enthält und einen Gehalt an wasserlöslichem Chromat aufweist, sowie die Zugabe eines Chromat reduzierenden und/oder neutralisierenden Agens in einem nicht-gelösten Zustand und in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials, vor, während oder nach dem Mahlen, um den Gehalt an wasserlöslichem Chromat zu eliminieren oder wesentlich zu reduzieren. Das in der oben genannten Patentanmeldung genannte bevorzugte Reduktionsmittel ist Eisen(II)sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), worin n normalerweise die Zahl 7 bedeutet, das vorzugsweise mit einem die Oxydation verhindernden Überzug versehen ist. Das in dieser Patentanmeldung insbesondere genannte Produkt dieses Typs, ist ein 96%iges $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, das mit einem die Oxydation verhindernden Überzug versehen ist, der diesem teilchenförmigen Material auch zweckmäßige freifließende Eigenschaften ver-

- 5 MAR 1984 * 154870

leicht, so daß es auf praktische Art und Weise gelagert und verwendet werden kann in Verbindung mit der Herstellung des Zementprodukts. So kann das Produkt beispielsweise in Silos gelagert, daraus entnommen und pneumatisch transportiert werden und dgl. Alle diese Handhabungseigenschaften hängen von der Fähigkeit des Produktes ab, freifließend und gegen übermäßige Oxydation geschützt zu sein. Auch neigt der Überzug dazu, die ansonsten mit Eisen(II)sulfatheptahydrat verbundene Korrosivität herabzusetzen.

Obgleich das oben genannte spezifische 96%ige $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Produkt ausgezeichnete Ergebnisse ergibt in dem in der oben genannten europäischen Patentanmeldung beschriebenen Produkt und ein Zementprodukt liefert, in dem das zugegebene Eisen(II)sulfat die freigesetzten Chromationen vollständig reduzieren kann, wäre es von Vorteil, ein billigeres und leichter zugängliches Reduktionsmittel in dem in der obengenannten europäischen Patentanmeldung beschriebenen Verfahren verwenden zu können im Hinblick darauf, daß das Verfahren in einem großtechnischen Maßstab durchgeführt wird und große Mengen des Reduktionsmittels verbraucht werden. Es wäre auch erwünscht, die Korrosivität des Eisen(II)sulfat-Reduktionsmittels weiter herabzusetzen.

Bei dem normalen handelsüblichen oder technischen Eisen-(II)sulfat handelt es sich um ein Heptahydrat ohne den oben genannten Überzug. Dieses Heptahydrat enthält eine geringe Menge Wasser und dadurch hat es die Neigung, "schneeartig" zu werden (es ähnelt sehr schmelzendem Schnee) und es hat die Neigung, zusammenzubacken oder zu agglomerieren, wenn es gehandhabt und in Silos und in Beschickungstrichtern gelagert wird. Diese Eigenschaften machen das handelsübliche oder technische Eisen(II)sulfatheptahydrat für die Lagerung

2.3.1984

63 221/17

in Silos und für den pneumatischen Transport und dgl. ungeeignet; daher kann das handelsübliche oder technische Eisen(II)sulfat in der Praxis als Reduktionsmittel in dem oben genannten Chromatreduktionsverfahren nicht verwendet werden. Ein weiterer Nachteil ist der, daß technisches oder handelsübliches Eisen(II)sulfatheptahydrat eine erhöhte Korrosivität aufweist, verglichen mit dem mit einem Überzug versehenen Eisen(II)sulfatheptahydrat.

In der vorliegenden Anmeldung wird der Ausdruck "Eisen(II)-sulfatheptahydrat" verwendet, um das Ausgangsmaterial zu charakterisieren. Einige der nachstehend beschriebenen Behandlungen können zu einer Entfernung eines Teils des Kristallwassers, wie allgemein bekannt, führen, es ist jedoch wesentlich, daß das Produkt seine Wasserlöslichkeitseigenschaften im wesentlichen behält, die charakteristisch für das Heptahydrat sind, und der Einfachheit halber wird das Produkt daher in der Beschreibung und in den Ansprüchen hier als Heptahydrat oder einfach als Hydrat charakterisiert.

Die Anmelder haben nun versucht, Eisen(II)sulfatheptahydrat Trocknungsprozessen zu unterwerfen, um seine Korrosivität zu vermindern und freifließende Eigenschaften zu erzielen. Es wurde jedoch gefunden, daß durch die normalen Trocknungsprozesse das Chromatreduktionsvermögen des Eisen(II)sulfatheptahydrats beeinträchtigt wird (ein Teil der Eisen(II)ionen wird während der Trocknung zu Eisen(III)ionen oxydiert), und bei den normalen Trocknungsprozessen besteht auch die Neigung, daß sie eine Agglomeration des technischen Eisen(II)-sulfatheptahydrats hervorrufen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Oxydation des Eisen(II)-sulfatheptahydrats zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es zu erreichen, daß das Chromatreduktionsvermögen im wesentlichen beibehalten wird und durch mildes Trocknen einen günstigen Effekt auf die freifließenden Eigenschaften des Produkts zu erreichen.

Gemäß einem Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung einer trockenen Zementmischung, das das Mahlen eines Ausgangsmaterials umfaßt, das einen Zementbindemittelklinker enthält und einen Gehalt an wasserlöslichem Chromat aufweist, und die Zugabe eines Chromat reduzierenden und/oder neutralisierenden Agens in einem nicht-gelösten Zustand und in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials, vor, während oder nach dem Mahlen, um das wasserlösliche Chromat zu eliminieren oder im wesentlichen zu reduzieren, wobei es sich bei dem Reduktions- und/oder Neutralisationsmittel um ein Eisen(II)sulfathydrat-Produkt mit einem hohen Verhältnis zwischen Eisen(II)ionen und Gesamt-eisen und einer niedrigen Korrosivität handelt, das hergestellt worden ist aus einem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt, das die Neigung hat, bei der Handhabung und Lagerung in Silos und Beschickungstrichtern zusammenzubacken, wobei man dafür sorgt, daß das locker gebundene Wasser des Produkts durch mildes Trocknen für das Zusammenbacken nicht verfügbar ist. Das

Trocknen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von höchstens 120 °C, insbesondere von höchstens 80 °C, besonders bevorzugt von höchstens 60 °C und speziell in dem Bereich von etwa 20 bis 60 °C durchgeführt.

Für die meisten praktischen Anwendungszwecke in Verbindung mit dem oben genannten Verfahren ist es jedoch bevorzugt, daß das locker gebundene Wasser des Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkts durch Absorption auf physikalische oder chemische Weise als Ursache für das Zusammenbacken des Produkts nicht-verfügbar gemacht wird.

In diesem Zusammenhang ist unter dem Ausdruck "Absorption auf physikalische oder chemische Weise" jede Absorption des Wassers an einer Oberfläche eines Materials oder in den Zwischenräumen in dem Material oder in den Zwischenräumen und an der Oberfläche eines Materials zu verstehen, und die chemische Absorption bezieht sich auf irgendeine chemische Reaktion, bei der das Wasser entfernt wird, in der Regel durch Kombinieren mit dem locker gebundenen Wasser.

In ihrem breitesten Aspekt umfassen die Maßnahmen, um das locker gebundene Wasser als Ursache für das Zusammenbacken nicht-verfügbar zu machen, eine oder mehr Behandlungen, die aus dem milden Trocknen, einer Pulververdünnung, einer physikalischen Absorption und einer chemischen Absorption ausgewählt werden.

Die Herstellung der trockenen Zementmischung, die das Mahlen des Ausgangsmaterials, das einen Zementbindemittelklinker enthält, und die Zugabe des Chromat reduzierenden und/oder neutralisierenden Agens in einem nicht-gelösten Zustand vor,

während oder nach dem Mahlen umfaßt, kann wie in der oben genannten europäischen Patentanmeldung Nr. 81110557.6 beschrieben durchgeführt werden.

Erfindungsgemäß besteht ein bevorzugtes Verfahren zum Absorbieren des locker gebundenen Wassers darin, das technische oder handelsübliche Eisen(II)sulfatheptahydrat mit einem Wasser absorbierenden Material zu mischen, um das resultierende Eisen(II)sulfathydrat durch Verdünnen des Pulvers mit einem die Oxydation verhindernden und freifließende Eigenschaften verleihenden Überzug zu versehen. Das wasserabsorbierende Material kann in der Regel ein Pulver mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als etwa $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ sein und in der Regel handelt es sich um ein anorganisches Material, das aus Materialien, die als Nebenprodukte anfallen, ausgewählt wird, Ausgangsmaterialien oder Abfallprodukten der Zementindustrie, wie z. B. Ton, Flugasche, Schlacke, Kalk, Gips, Filterstaub und anderen Produkten, die in der Zementindustrie leicht zugänglich sind (einschließlich Zement). In der Regel handelt es sich bei dem Material um eine Mischung aus zwei oder mehr der oben genannten Produkte.

Die Menge des Wassers absorbierenden Materials kann innerhalb breiter Grenzen, beispielsweise von 1 bis 95 %, bezogen auf das resultierende Produkt, variieren.

Ein besonders nützliches und billiges Wasser absorbierendes Material ist Flugasche aus Kohlekraftwerken. Es wurde gefunden, daß diese Flugasche mit einer spezifischen Oberflächengröße (gemessen nach dem Verfahren von Blaine) von etwa 2000 bis $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$, insbesondere von etwa 3000 bis

4000 cm²/g, sehr gut geeignet ist zum Absorbieren des locker gebundenen Wassers aus dem Eisen(II)sulfatheptahydrat unter vollständiger Beibehaltung des Reduktionsvermögens des Eisen(II)sulfatheptahydrat. Es wurde auch gefunden, daß die Flugasche den pH-Wert des Eisen(II)sulfatheptahydrats beträchtlich erhöht, was bedeutet, daß das mit Flugasche behandelte Eisen(II)sulfatheptahydrat eine wesentlich geringere Korrosivität, verglichen mit dem Ausgangs-Eisen(II)sulfatheptahydrat, aufweist.

Ein anderer Effekt der Zugabe einer verhältnismäßig großen Menge (etwa 20 Gew.-% oder mehr) Pulver ist der, daß das Eisen(II)sulfatheptahydrat durch die dazwischen angeordneten Teilchen des Pulvers verdünnt wird, was der Agglomeration weiter entgegenwirkt. Die Flugasche wird vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 70 %, insbesondere in einer Menge von 40 bis 70 %, vorzugsweise von etwa 50 %, berechnet auf die Gesamtmischung, zugegeben.

Ein weiteres interessierendes Material, mit dem die Pulververdünnung des Eisen(II)sulfatheptahydrats vorteilhaft durchgeführt werden kann, ist Gips, entweder als solcher oder in seinen geringer hydratisierten Formen, bei denen es sich um Hemihydrat und Anhydrit handelt, oder in Form einer Mischung aus zwei oder allen diesen Formen. Es wurde gefunden, daß gemäß einer speziellen Ausführungsform der Erfindung der Gips, das Hemihydrat oder der Anhydrit vorzugsweise einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert in dem Bereich von 5 bis 7, speziell einen pH-Wert von etwa 6, haben sollte, wenn er dem Eisen(II)sulfatheptahydrat zugemischt wird.

Die Pulververdünnung wird in der Regel durch Mischen in einer geeigneten Mischvorrichtung durchgeführt, beispielsweise einem Schaufelmischer oder einem Knetter oder auch in einer Misch- oder Zerkleinerungsvorrichtung mit hoher Scherwirkung, jedoch unter Bedingungen, unter denen keine übermäßige Erhitzung des gemischten Materials auftritt. Das Material, mit dem das Eisen(II)sulfatheptahydrat gemischt wird, kann zu Beginn in Form eines Pulvers oder in Form von Teilchen eines agglomerierten Pulvers vorliegen, das während des Mischens zu Teilchen von Pulvergröße desintegriert wird, oder es kann in Form von Körnchen vorliegen, die während des Mischens auf Pulvergröße zerkleinert werden.

Optimale Ergebnisse wurden bei Verwendung einer Kombination von mildem Trocknen und Zugabe eines absorbierenden Materials erhalten. In diesem Falle ist es bevorzugt, das Eisen(II)sulfatheptahydrat und das absorbierende Material miteinander zu mischen und danach das milde Trocknen mit der dabei erhaltenen Mischung durchzuführen. Dabei wurde gefunden, daß die Zugabe von Flugasche in einer Menge von 20 bis 70 %, beispielsweise von 40 bis 70 %, insbesondere in einer Menge von etwa 50 %, bezogen auf die Gesamtmischung, gefolgt von einem milden Trocknen bei nicht mehr als 80 °C, insbesondere einem Trocknen bei einer Temperatur von etwa 20 bis 60 °C, zu einem sehr geeigneten freifließenden Pulver unter voller Beibehaltung des Reduktionsvermögens und der verminderten Korrosivität führt. Gips, Hemihydrat, Anhydrit oder Mischungen von zwei oder allen diesen Komponenten können auch mit Vorteil in einer Menge von 20 bis 70 %, in der Regel 40 bis 70 %, insbesondere in einer Menge von etwa 50 %, bezogen auf die Gesamtmischung, zugegeben werden, woran sich das gleiche milde Trocknungsverfahren anschließt.

Eine wichtige Erkenntnis besteht darin, daß mit Materialien, die Abfallprodukte oder leicht zugängliche billige Produkte der Zementindustrie sind, das leicht zugängliche und billige Eisen(II)sulfatheptahydrat zu einer Form modifiziert werden kann, die leicht zu handhaben und zu Zement zuzudosieren ist und die dennoch fast das volle Reduktionsvermögen des Eisen(II)sulfatheptahydrats beibehält. Die Gesamtmenge der Eisen(II)sulfathydrat enthaltenden Zusammensetzung der Erfindung, die dem Zement zugegeben wird, liegt in der Größenordnung von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in der Größenordnung von 1 Gew.-%, und dies bedeutet, daß die geringe Menge des Zusatzes, der gemeinsam mit dem Eisen(II)sulfathydrat in den Zement eingeführt wird, zu keiner wesentlichen Änderung der Eigenschaften des fertigen Zementprodukts führt. Wenn das Pulver, mit dem das Eisen(II)sulfatheptahydrat behandelt wird, Flugasche oder Gips ist, ist es bemerkenswert, daß Flugasche und Gips als erwünschte Zusätze bei Zementen angesehen werden.

Ausführungsbeispiel

Wie aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen hervorgeht, kann Calciumoxid in einer verhältnismäßig geringen Menge das locker gebundene Wasser absorbieren; dies ist auf die chemische Reaktion mit dem Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid zurückzuführen. Obgleich Calciumoxid daher in der Lage ist, das locker gebundene Wasser des Eisen(II)sulfatheptahydrats zu absorbieren, ist das resultierende Produkt, wenn Calciumoxid als einziger Zusatz verwendet wird, normalerweise nicht optimal für die Handhabung und Dosierung und es ist häufig bevorzugt, Calciumoxid nicht als einzigen Zusatz zu verwenden, sondern es mit anderen Materialien,

wie z. B. Flugasche, zu kombinieren, die dem Produkt einen höheren Grad von Volumen oder Masse verleiht.

Es ist auch möglich, eine Kombination von Flugasche mit anderen Materialien zu verwenden, die locker gebundenes Wasser, absorbieren, z. B. Filterstaub, Bentonit, Schlacke und dgl. Es wurde gefunden, daß Zement als solcher nicht das optimale absorbierende Pulver zu sein scheint und daß feiner Kalk ein sehr hohes Reaktionsvermögen mit dem Eisen(II)-sulfat besitzt, wenn er als einziger Zusatz verwendet wird, dies schließt jedoch die Sinarbeitung von Zement und Kalk als Komponenten eines Multikomponentenmaterials nicht aus.

Auf der Basis der Lehre der vorliegenden Anmeldung, wonach Eisen(II)sulfatheptahydrat wirksam zu einem freifließenden Pulver unter Beibehaltung seines Reduktionsvermögens durch Zugabe einer absorbierenden oder reaktiven Substanz und/oder durch Trocknen modifiziert werden kann, liegt es innerhalb des Fachwissens des Fachmannes auf diesem Gebiet, die Maßnahmen so miteinander zu kombinieren, daß eine optimale Kombination von freifließenden Eigenschaften, einem hohen Reduktionsvermögen und einer geringen Korrosivität erhalten wird. Die erfindungsgemäß bevorzugten Maßnahmen scheinen derzeit die oben angegebene Kombination aus einer Zugabe von etwa einer gleichen Menge Flugasche einer spezifischen Oberfläche von etwa 3000 bis 4000 cm²/g oder Gips, Hemihydrat und/oder Anhydrit, das Zwangsmischen der Komponenten, beispielsweise in einem Schaufelmischer, und das milde Trocknen des resultierenden Granulatprodukts zu sein.

Das aus diesem Verfahren resultierende Granulatprodukt kann als ein im wesentlichen freifließendes Pulver aus Eisen(II)-sulfathydrat im Gemisch mit Flugasche oder Gips charakteri-

2.3.1984

63 221/17

siert werden, wobei das Eisen(II)sulfathydrat der Mischungen in Wasser leicht löslich ist und ein hohes Verhältnis von Eisen(II)ionen, beispielsweise von mehr als 80 %, vorzugsweise von mehr als 90 %, zu dem Gesamteisengehalt in dem Eisen(II)sulfatheptahydrat aufweist. Normalerweise weist das Eisen(II)sulfathydrat in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung einen wesentlich höheren pH-Wert auf, verglichen mit dem unbehandelten Eisen(II)sulfatheptahydrat, wobei der pH-Wertanstieg in der Regel 1 pH-Einheit oder mehr beträgt, was zu einer Abnahme der Korrosivität des Produkts führt.

Bei der Verwendung in dem oben genannten Verfahren zur Reduktion des wasserlöslichen Chromatgehaltes von Zement wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung in der gleichen Weise verwendet, wie für das in der oben genannten europäischen Patentanmeldung verwendete Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt beschrieben, normalerweise wird es jedoch in größeren Mengen verwendet entsprechend dem niedrigeren Gehalt an Eisen(II)ionen wegen des Gehalts an absorbierenden oder reagierenden Pulvern in dem Produkt.

Eine geeignete Anlage zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Zusammensetzung ist ein Schaufelmischer mit einer Entstaubungseinheit, in welcher das technische Eisen(II)sulfatheptahydrat mit dem Material, in der Regel Flugasche, in Verbindung einer Trocknungstrommel gemischt werden kann, in welche die Mischung nach dem gründlichen Durchmischen überführt wird. Erforderlichenfalls kann das getrocknete Produkt einer Desintegration unterworfen werden und danach kann die resultierende freifließende, stabile Eisen(II)sulfatheptahydrat-Zusammen-

setzung mit verminderter Korrosivität auf die gleiche Weise wie das in der oben genannten europäischen Patentanmeldung beschriebene überzogene Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt gelagert und gehandhabt werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, bei der das Eisen(II)sulfatheptahydrat mit Gips, Hemihydrat und Anhydrit (oder irgendeiner Mischung davon) gemischt werden soll, der (das) als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Zement verwendet werden soll (wobei es in diesem Falle in bestimmten Fällen bevorzugt sein kann, keine zusätzliche Trocknung durchzuführen), kann das Mischungsverhältnis gewünschtenfalls so angepaßt werden, daß die resultierende Mischung direkt für die Zugabe zu dem Zement als Gesamtgipszusatz zu dem fraglichen Zement geeignet ist. Je nach Typ des herzustellenden Zements kann das Mischungsverhältnis zwischen Eisen(II)sulfatheptahydrat und Gips, Hemihydrat, Anhydrit oder einer Mischung von zwei oder allen diesen Komponenten zwischen 1 : 2 und 1 : 50, vorzugsweise zwischen 1 : 5 und 1 : 20 liegen, beispielsweise etwa 1 : 10 betragen.

Obgleich in der vorliegenden Anmeldung im Detail angegeben ist, wie ein absorbierendes Material, insbesondere Flugasche, kann zur Lösung der Probleme der Agglomeration und der Acidität verwendet werden, die bei technischem oder handelsüblichem Eisen(II)sulfatheptahydrat auftreten, das als Reduktionsmittel für die Zugabe zu Zement vor, während oder nach dem Mahlen desselben verwendet wird, um das wasserlösliche Chromat in dem Zement während der Verwendung des Zements zu eliminieren, können erfindungsgemäß auch andere Reduktionsmittel, die für den gleichen Zweck auf ähnliche Weise verwendet werden und bei denen ähnliche

Handhabungsprobleme in bezug auf das Zusammenbacken oder die Agglomeration und/oder die Acidität auftreten, in eine leicht dispergierbare Form überführt werden, die ähnliche Vorteile aufweist, wie sie hier beschrieben sind, durch Mischen mit einem absorbierenden Pulver, insbesondere einem absorbierenden Pulver, das Flugasche umfaßt, auf die hier beschriebene Weise, zweckmäßig kombiniert mit einem Trocknen, wie es hier beschrieben ist, und die Verbesserung dieser anderen Reduktionsmittel liegt innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung.

Das Reservepotential an Chromatreduktionsvermögen eines Zements (auf das in den Beispielen 4, 5 und 6 Bezug genommen wird), d. h. die Fähigkeit des Zements, weitere Mengen an Chromat zu reduzieren, kann nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden:

30 g des Zements werden 15 min lang mit 30 ml einer Lösung, die 100 mg Cr^{6+} /l enthält, gerührt. Nach dem Filtrieren wird die Menge an Cr^{6+} in dem Filtrat kolorimetrisch unter Anwendung des Diphenylcarbazid-Verfahrens gemessen und als mg Cr^{6+} /kg Zement (M100) ausgedrückt.

Das oben genannte Verfahren wird unter Verwendung einer neuen Portion Zement und einer Lösung, die 50 mg Cr^{6+} /l enthält, wiederholt. Die Menge an Cr^{6+} wird wiederum in mg Cr^{6+} /kg Zement (M50) ausgedrückt.

Das Reservepotential an Chromatreduktionsvermögen des Zements kann dann aus der folgenden Formel errechnet werden:

$$R = \left(50 - \frac{50 \times M50}{M100 - M50} \right) \text{ mg Cr}^{6+}/\text{kg}$$

Beispiel 1

In einem Labor-Schaufelmischer wurden 1,5 kg technisches Eisen(II)sulfatheptahydrat mit einer gleichen Gewichtsmenge Flugasche aus einem Kohlekraftwerk gemischt, wobei die Flugasche eine spezifische Oberflächengröße, gemessen nach dem Verfahren von Blaine, von 3300 cm²/g hatte. Das Mischen wurde 5 min lang fortgesetzt.

Nach dem Mischen wurde das resultierende Produkt einer milden Trocknung bei 40 °C bis zu einem Gewichtsverlust von 1,3 % unterworfen. Danach war das Produkt ein trockenes, frei fließendes Pulver mit einer Teilchengröße von etwa 0,5 mm.

Auf ähnliche Weise wurde das Eisen(II)sulfatheptahydrat mit 3 Gew.-%, bezogen auf das Eisen(II)sulfat, pulverförmigem Calciumoxid gemischt. Nach dem Mischen wurde die Mischung einem mäßigen Trocknen bei 40 °C unterworfen. Erneut erhielt man als Ergebnis ein frei fließendes trockenes Pulver. Die Teilchengröße betrug etwa 0,5 mm.

Bei diesen Pulvern wurde das Reduktionsvermögen, gemessen als Gehalt an Fe²⁺ in % des Gesamteisengehaltes durch Titration mit Kaliumdichromat bestimmt. Auch wurde der pH-Wert einer 1%igen Aufschlämmung bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

| Pulverzugabe | Menge, bezogen auf das Eisen(II)sul- fatheptahydrat | Reduktions- vermögen | pH-Wert einer 1%igen Auf- schlämmung |
|--------------|---|-------------------------|--|
| Flugasche | 100 % | 99 % | 5,1 |
| Calciumoxid | 3 % | 97 % | 3,5 - 4,0 |

Aus den vorstehenden Angaben geht hervor, daß die Zugabe von Flugasche zu einem trockenen Pulver unter praktisch vollständiger Beibehaltung des ursprünglichen Reduktionsvermögens des Eisen(II)sulfatheptahydrats und mit einem pH-Wert von 5,1, der eine beträchtliche Erhöhung gegenüber dem ursprünglichen pH-Wert (3,3) des technischen Eisen(II)sulfatheptahydrats darstellt, führte.

Calciumoxid (3 %) führt ebenfalls zu einem trockenen Pulver unter Beibehaltung des Reduktionsvermögens, jedoch nicht mit der gleichen pH-Wertzunahme.

Ähnliche Versuche wurden mit anderen Materialien einschließlich 10 % Bentonit, durchgeführt, was dazu führt, daß das vollständige Reduktionsvermögen beibehalten wurde, die Menge war jedoch offensichtlich nicht ausreichend, um frei-fließende Eigenschaften des resultierenden Pulvers zu erzielen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist es berechtigt anzunehmen, daß eine etwas höhere Menge an Bentonit zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führen würde.

Beispiel 2

In einem Granulier-Scheibenmischer wurde technisches Eisen-

(II)sulfathydrat mit einer gleichen Gewichtsmenge Flugasche mit einer spezifischen Oberflächengröße (bestimmt nach dem Blaine-Verfahren) von $4250 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemischt und die Mischung wurde durch eine Trocknungstrommel geführt. Die Ergebnisse dieser Versuche, die in einem Pilot-Maßstab durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle I angegeben:

Tabelle II

| Versuch Nr. | Versuchsbedingungen | | | |
|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| | Einlaßluft m^3/h | Auslaßluft m^3/h | Nm^3 Luft pro min | Produktion kg/h |
| 1 | 40,7 | 29,3 | 34 | 11,4 |
| 2 | 39,9 | 28,5 | 34 | 13,7 |
| 3 | kein Trocknen | | | |

Die Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

| Versuch Nr. | Pulvereigenschaften | Reduktions- vermögen | pH-Wert einer 1%igen Aufschläm- mung |
|----------------|------------------------|-------------------------|---|
| 1 | trocken, frei fließend | 89 % | 4,4 |
| 2 | trocken, frei fließend | 92 % | 4,0 |
| 3 | etwas feucht | 88 % | 4,5 |

Beispiel 3

In einer Mühlenanlage zur Herstellung von Zement mit zwei in Reihe miteinander verbundenen Zementmühlen wurde Eisen-

(II)sulfatheptahydrat, gemischt mit Flugasche und hergestellt wie in Beispiel 2, Versuch Nr. 2, angegeben, der zweiten Mühle zugesetzt. Das Produkt wurde mittels eines Beschickungstrichters und einer Einwaagebeschickungseinrichtung zugemischt. Aus der Einwaage-Beschickungseinrichtung wurde das Produkt durch pneumatischen Transport über eine Strecke von etwa 150 m zum Einlaß in die Zementmühle transportiert. Die Dosierung wurde etwa 1 Stunde 20 min lang durchgeführt und der Gesamtverbrauch des Produkts betrug etwa 800 kg.

Während des Versuchs wurden Proben des Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkts entnommen und alle 10 min wurden Proben des Zements nach der primären Zementmühle (ohne Zugabe des Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkts) und nach der sekundären Mühle (nach Zugabe des Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkts) entnommen.

Die Zugabe pro Stunde des Produkts betrug 583 kg zu einem Zement/Flugasche-Produkt aus etwa 84 t/h Zement und etwa 4 t/h zugegebener Flugasche. Dies entspricht einer Dosierung des Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkts von etwa 0,7 %.

Es wurde festgestellt, daß das Produkt in dem Beschickungstrichter ebenso frei fließend war wie das beschichtete Eisen(II)sulfatprodukt, das normalerweise als Reduktionsmittel verwendet wird und das mittels der gleichen Dosiervorrichtung zudosiert wird. Im ganzen war das Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkt weniger staubig und angenehm zu handhaben.

In der nachstehenden Tabelle IV sind die während des Ver-

suchs entnommenen Proben angegeben und es ist der Gehalt an wasserlöslichem Chromat in den Zementproben, gemessen nach einem Tag, nach 8 Tagen bzw. nach 14 Tagen jeweils angegeben.

Aus den in der Tabelle angegebenen Ergebnissen geht hervor, daß die Bezugsprobe (nach der Primärmühle) durchschnittlich 6,2 mg Cr^{6+} /kg Zement enthält und daß die Zugabe von etwa 0,7 % des Eisen(II)sulfat/Flugasche-Produkts, entsprechend etwa 0,35 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, zu einer vollständigen Reduktion des Gehaltes an wasserlöslichen Chromatverbindungen in dem Zement nach der sekundären Zementmühle führt.

Tabelle IV

| | Probe kg | Gehalt an wasserlöslichem Chromat (mg Cr ⁶⁺ pro kg) nach | | |
|--------------------------------------|-------------|---|------------|-------------|
| | | 1 Tag | 8 Tagen | 14 Tagen |
| <hr/> | | | | |
| Zement nach der primären Zementmühle | | | | |
| Zeitpunkt: | | | | |
| 11.20 a.m. | 2 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 11.30 | 2 | 5.8 | 5.8 | 5.8 |
| 11.40 | 2 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 11.50 | 2 | 6.2 | 6.2 | 6.2 |
| 12.00 p.m. | 2 | 6.2 | 6.2 | 6.2 |
| 12.10 | - | - | - | - |
| 12.20 | 2 | 6.4 | 6.4 | 6.4 |
| 12.30 | 2 | 6.5 | 5.5 | 6.5 |

Tabelle IV (Fortsetzung)

| | Probe kg | Gehalt an wasserlöslichem Chromat (mg Cr ⁶⁺ pro kg) nach | | |
|---|-------------|---|------------|-------------|
| | | 1 Tag | 8 Tagen | 14 Tagen |
| Zement nach der sekun- dären Zementmühle | | | | |
| Zeitpunkt: | | | | |
| 11.20 a.m. | 2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| 11.30 | 2 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 11.40 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 11.44 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 11.55 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 12.05 p.m. | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 12.10 | 3 x 2 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 12.15 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 12.20 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 12.25 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |
| 15.00 | 10 | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |

a.m. = morgens

p.m. = mittags

Beispiel 4

Unter Fortsetzung der in den Beispielen 2 und 3 beschriebenen Versuche wurde ein Produktionstest in industriellem Maßstab durchgeführt. In einer Schaufelmischer/Knetereinheit wurde technisches Eisen(II)sulfat heptahydrat mit einer gleichen Gewichtsmenge Flugasche mit einer spezifi-

sehen Oberflächengröße (bestimmt nach dem Blaine-Verfahren) von $3700 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemischt und die Mischung wurde durch Hindurchführen durch eine Trocknungstrommel, die mit Nocken ausgestattet war, um den Kontakt zwischen der Trocknungsluft und dem Materialstrom zu fördern, getrocknet. Die Trocknungsluft wurde mittels einer Gas-Heizeinheit, die auf der Endhaube der Trocknungstrommel montiert war, erhitzt. Während des Versuchszeitraums wurde die Temperatur der Auslaßluft zwischen 65 und 70°C gehalten und die Rate des Luftstroms wurde bei etwa $11\,000 \text{ Nm}^3/\text{Stunde}$ (Trockenbasis) gehalten.

Die Mischung aus Eisen(II)sulfatheptahydrat und Flugasche wurde mittels einer Einwaagebeschickungseinrichtung in die Trocknungstrommel eingeführt. Durch Variieren der Beschickungsrate nach oben und nach unten unter kontinuierlicher Probenentnahme und Prüfung des aus der Trocknungstrommel-Installation entnommenen Produkts wurde gefunden, daß eine Produktionsrate von etwa 7 t/Stunde eine optimale Produktqualität ergab in bezug auf die frei fließenden Eigenschaften und das dabei erhaltene Chromatreduktionsvermögen, gemessen in % des Chromatreduktionsvermögens des in der Beschickung enthaltenen Eisen(II)sulfatheptahydrats. Bei dieser optimalen Produktionsrate wurde eine Gesamtmenge von etwa 95 t Eisen(II)sulfat/Flugasche-Mischung hergestellt und in Straßen-Tankwagen zum Transport zur Zementmühlenganlage abgefüllt. Eine durchschnittliche Probe der 95 t -Versuchscharge wies ein beibehaltenes Chromatreduktionsvermögen von 95% auf und der pH-Wert einer 1% igen Aufschlämmung betrug $4,2$.

Die 95 t Versuchscharge der getrockneten Mischung aus dem

Eisen(II)sulfatheptahydrat und Flugasche wurde als Chromatreduktionszusatz bei der Herstellung von Zement in zwei, gleichen, in Serie miteinander verbundenen Zementmühlen wie sie für den in Beispiel 3 beschriebenen Versuch verwendet wurden, verwendet. Die Zusatzbeschickungsrate wurde so eingestellt, daß der gleiche Zusatz von Fe^{2+} zur zweiten Stufe der zwei in Serie miteinander verbundenen Zementmühlen aufrechterhalten wurde wie bei Verwendung eines bekannten Chromatreduktionszusatzes bei der normalen Produktion.

Es wurde festgestellt, daß das Produkt aus der Versuchscharge sowohl in dem Vorratssilo als auch in dem Beschickungstrichter frei floß und die normale Produktionskontrollprobenentnahme und die Untersuchung zur Bestimmung des Reservepotentials an Chromatreduktionsvermögen in dem nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Zement bestätigte, daß das Reservepotential an Chromatreduktionsvermögen unverändert zwischen etwa 30 und 40 mg Cr^{6+} /kg Zement blieb bei Änderung des Typs des Chromatreduktionszusatzes von dem Typ beschichtetes Eisen(II)sulfatheptahydrat, wie er bei der normalen Produktion verwendet wird, zu dem Produkt aus der Versuchscharge, wenn der Zementmühlenausstoß und die Menge an in der Beschickung des Chromatreduktionszusatzes enthaltenem Fe^{2+} konstant gehalten wurden.

Diese Produktionskontrollproben wurden auch auf ihren Gehalt an Cr^{6+} nach 8 und 14 Tagen untersucht und alle diese Versuche zeigten, daß der Gehalt an Cr^{6+} unter 0,1 mg/kg Zement lag.

Beispiel 5

In der gleichen industriellen Misch- und Trocknungsanlage, wie sie zur Durchführung des in Beispiel 4 beschriebenen Versuchs verwendet wurde, wurde ein technisches Eisen(II)-sulfatheptahydrat mit einer gleichen Gewichtsmenge Gips gemischt und die Mischung wurde zu einem Pulver mit einer optimalen Produktqualität in bezug auf die frei fließenden Eigenschaften und die Beibehaltung des gemessenen Chromat-reduktionsvermögens getrocknet.

Bei dem für die Versuchsproduktion verwendeten Gips handelte es sich um künstlich hergestellten industriellen Gips des Typs, der normalerweise in dem Herstellungsverfahren des gesamten in Dänemark hergestellten Zements verwendet wird. Die technischen Daten des Gipses sind in der folgenden Tabelle V angegeben.

Tabelle V

| <u>chemische Analyse</u> | <u>% (Trockenbasis)</u> |
|---|-------------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 97,50 |
| P_2O_5 | 0,40 |
| Al_2O_3 | 0,09 |
| Fe_2O_3 | 0,08 |
| Na_2O_3 | 0,25 |
| K_2O | 0,03 |
| F | 0,30 |
| | <hr/> 98,63 |

pH-Wert einer 25%igen Aufschlämmung = 6,0
Feuchtigkeit (getrocknet bei 40 °C) = 5,6 %

Die die Trocknungstrommel durchströmende Luft wurde bei etwa 13 000 Nm³/h (Trockenbasis) gehalten und die Auslaßluft-Temperatur wurde zwischen 65 °C und 70 °C während der Versuchsdauer gehalten. Unter diesen Arbeitsbedingungen in der Trocknungstrommel wurde als optimale Produktionsrate ein Wert von etwa 8 t/h gefunden. Bei dieser optimalen Rate wurde eine Gesamtmenge von etwa 25 t Eisen(II)sulfat/-Gips-Mischung hergestellt und in einen Straßen-Tankwagen zum Transport zu der Zementmühlenanlage abgefüllt. Eine Durchschnittsprobe aus der 25-t-Versuchscharge wies ein verbliebenes Chromatreduktionsvermögen von 98 % auf und der pH-Wert einer 1%igen Aufschlämmung, die mit dem Produkt hergestellt wurde, betrug 4,5.

Die 25-t-Versuchscharge der getrockneten Mischung von Eisen(II)sulfatheptahydrat und Gips wurde als Chromatreduktionszusatz bei der Herstellung von Zement in der gleichen zwei in Reihe miteinander verbundenen Zementmühlen, wie sie für die Durchführung des in den Beispielen 3 und 4 beschriebenen Versuchs verwendet wurden, verwendet. Die Zusatzbeschickungsrate wurde so eingestellt, daß der gleiche Zusatz von Fe²⁺ wie bei Verwendung eines bekannten Chromatreduktionszusatzes aufrechterhalten wurde.

Es wurde festgestellt, daß das Produkt aus der Versuchscharge sowohl in dem Lagersilo als auch in dem Beschickungstrichter frei floß und eine normale Produktionskontroll-Probenentnahme und eine Untersuchung zur Bestimmung des Reservepotentials an Chromatreduktionsvermögen in dem Zement nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren bestätigte, daß das Reservepotential an Chromatreduktionsvermögen unverändert zwischen etwa 30 und 40 mg/kg verblieb bei Änderung des

2.3.1984
63 221/17

Typs des Chromatreduktionszusatzes von dem Typ beschichtetes Eisen(II)sulfatheptahydrat, wie er bei der normalen Produktion verwendet wird, zu dem Produkt der Versuchscharge, wenn der Zementmühlenausstoß und die Menge an in der Beschickung des Chromatreduktionszusatzes enthaltenem Fe^{2+} konstant gehalten wurden.

Die Produktionskontrollproben wurden auch auf ihren Gehalt an Cr^{6+} nach 8 und 14 Tagen hin untersucht und alle diese Versuche zeigten, daß der Gehalt an Cr^{6+} unter 0,1 mg/kg Zement lag.

Beispiel 6

In der gleichen industriellen Schaufelmischer/Knetter-Einheit, wie sie zur Durchführung der in den Beispielen 4 und 5 beschriebenen Versuche verwendet worden war, wurde 1 Gew.-Teil technisches Eisen(II)sulfatheptahydrat mit 10 Gew.-Teilen Gips der gleichen Qualität wie sie in dem in Beispiel 5 beschriebenen Versuch verwendet worden war, gemischt. Eine Gesamtmenge von 22 t Eisen(II)sulfat/Gips-Mischung wurde hergestellt und zum Transport zu der Zementmühlenanlage in offene Lastwagen abgefüllt. Die Analyse einer durchschnittlichen Probe der Versuchscharge zeigte, daß 99 % des Chromatreduktionsvermögens des für den Versuch verwendeten Eisen(II)sulfats in dem Produkt beibehalten wurden. Der pH-Wert des Produkts in einer 1%igen Aufschlämmung betrug 5,0.

In der Zementmühlenanlage wurde die 22-t-Versuchscharge in Empfang genommen und mit den Installationen, wie sie normalerweise für die Zugabe von Gips zu den Zementmühlenbe-

2.3.1984

63 221/17

beschickungssilos verwendet werden, gehandhabt. Diese Installation umfaßt einen Beschickungstrichter mit einem Entnahmestopp und ein System von Gummi-Förderbändern zum Transport und zur Verteilung auf die Gipsbeschickungssilos für die Zementmühlen. Die Versuchscharge wurde in dem Gipsbeschickungssilo für die gleichen beiden in Reihe miteinander verbundenen Zementmühlen, wie sie für die in den Beispielen 3, 4 und 5 beschriebenen Versuche verwendet worden waren, eingefüllt und über einen Zeitraum von 5 Stunden wurden alle 22 t in den Einlaß der Mühle der ersten Stufe in Form eines kombinierten Zusatzes aus Gips und Chromatreduktionszusatz eingeführt.

Es wurde festgestellt, daß die Eisen(II)sulfat/Gips-Mischung die gleichen Handhabungseigenschaften wie Gips ohne Zusatz von Eisen(II)sulfatheptahydrat aufwies. Es traten keine Schwierigkeiten bei der Entnahme und beim Transport während des Versuchs auf.

Während des Versuchs wurden Proben aus dem hergestellten Zement in 30 Minuten-Abständen entnommen und untersucht zur Bestimmung des Reservepotentials an Chromatreduktionsvermögen nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

| Zeitpunkt | Reservepotential an Chromatreduktionsver- mögen in mg Cr^{6+} /kg Zement | |
|-----------|--|---|
| 10.30 | 20 | |
| 11.00 | 16 | |
| 11.30 | 18 | Eisen(II)sulfat und Gips (1,12 kg Fe^{2+} /t gebildetem Zement) |
| 12.00 | 15 | |
| 12.30 | 20 | |
| 13.00 | 16 | |
| 13.30 | 17 | |
| 14.00 | 19 | |
| 14.30 | 17 | |
| 15.00 | 20 | |
| 15.30 | 15 | |
| 16.30 | 30 | |
| 17.00 | 36 | bekannte Mittel zugegeben zur Mühle der zweiten Stufe (1,09 kg Fe^{2+} /t ge- bildetem Zement) |
| 17.30 | 40 | |
| 18.00 | 35 | |
| 19.00 | 39 | |
| 19.30 | 31 | |
| 20.00 | 36 | |

Unmittelbar nach dem Verbrauch der gesamten Versuchscharge wurden die normale Gipsbeschiokung für die Mühle der ersten Stufe und die Zugabe eines bekannten Chromatreduktionsmittels in der Mühle der zweiten Stufe wieder hergestellt. Dann wurde festgestellt, daß die Zugabe von Fe^{2+} in Form eines bekannten Mittels in die Mühle der zweiten

Stufe mit der gleichen Zugaberate wie die Eisen(II)sulfat/-Gips-Mischung in die Mühle der ersten Stufe zu einer Erhöhung der Reservepotentials an Chromatreduktionsvermögen von etwa 20 mg Cr^{6+} /kg Zement führte. Wahrscheinlich ist dieser höhere Bedarf an Fe^{2+} bei Zufuhr des Chromatreduktionsmittels zu der Mühle der ersten Stufe darauf zurückzuführen, daß das Eisen(II)sulfat in der Mühle der ersten Stufe länger dem Zementmahlverfahren ausgesetzt ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften eines Pulvers, insbesondere einer trockenen Zementmischung, gekennzeichnet durch das Mahlen eines Ausgangsmaterials, das einen Zementbindemittelklinker enthält und einen Gehalt an wasserlöslichem Chromat aufweist, und die Zugabe eines Chromat reduzierenden und/oder neutralisierenden Agens in einem nicht-gelösten Zustand und in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Ausgangsmaterials, vor, während oder nach dem Mahlen, um das wasserlösliche Chromat zu eliminieren oder im wesentlichen zu reduzieren, wobei das Reduktions- und/oder Neutralisationsmittel ein Eisen(II)sulfathydrat-Produkt mit einem hohen Verhältnis zwischen Eisen(II)ionen und Gesamteisen und einer niedrigen Korrosivität ist, das hergestellt wurde aus einem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt, das zum Zusammenbacken neigt, wenn es in Silos und Beschickungstrichtern gehandhabt und gelagert wird, indem man das locker gebundene Wasser des Produkts als Ursache für das Zusammenbacken durch eine oder mehr Behandlungen nicht-verfügbar machte, ausgewählt aus einem milden Trocknen, einer Pulververdünnung, einer physikalischen Absorption und einer chemischen Absorption.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das locker gebundene Wasser in dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt als Ursache für das Zusammenbacken durch Trocknen bei einer Temperatur von höchstens 120 °C nicht-verfügbar gemacht wurde.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur höchstens 80 °C beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur höchstens etwa 60 °C beträgt.
5. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis 60 °C liegt.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das locker gebundene Wasser in dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt durch Mischen des technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrats mit einem Wasser absorbierenden Pulvers nicht-verfügbar gemacht worden ist.
7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Wasser absorbierende Pulver ein Pulver mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als etwa 2000 cm²/g ist.
8. Verfahren nach Punkt 6 oder 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver ein Pulver ist, das Wasser absorbieren kann, indem es chemisch damit reagiert.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver aus basischen anorganischen Pulvern ausgewählt wird.
10. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver aus Pulvern oder Pulvermischungen ausgewählt wird, die als Nebenprodukte, als Ausgangsmaterialien oder Abfallprodukte in der Zementindustrie anfallen, wie z. B.

Ton, Flugasche, Schlacke, Kalk, Gips, Filterstaub und Produkten, die in der Zementindustrie leicht zugänglich sind, wie z. B. Zement.

11. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Flugasche aus Kohlekraftwerken ist.
12. Verfahren nach Punkt 11, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche eine Flugasche mit einer spezifischen Oberflächengröße von etwa 2000 bis 5000 cm²/g, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren, ist.
13. Verfahren nach Punkt 12, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche eine spezifische Oberflächengröße von etwa 3000 bis 4000 cm²/g, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren, hat.
14. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des zugegebenen Pulvers in dem Bereich von 1 bis 95 %, bezogen auf das resultierende Produkt, liegt.
15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Flugasche ist.
16. Verfahren nach Punkt 15, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von etwa 20 bis 70 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugesetzt ist.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge

von 40 bis 70 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugesetzt wird.

18. Verfahren nach Punkt 17, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von etwa 50 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugesetzt wird.
19. Verfahren nach einem der Punkte 6 bis 18, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe des Pulvers mit dem Trocknen unter Bedingungen, wie sie in einem der Punkte 2 bis 5 angegeben sind, kombiniert wird.
20. Verfahren nach Punkt 19, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von 20 bis 70 % Flugasche, bezogen auf das gesamte resultierende Produkt, mit dem Trocknen bei einer Temperatur unter 120 °C, vorzugsweise dem Trocknen bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis 60 °C, kombiniert wird.
21. Verfahren nach Punkt 20, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)-sulfatheptahydrat in einem Mischer zugegeben wurde und die resultierende Mischung in einem Trockner, beispielsweise einer Trocknungstrommel, getrocknet und danach gegebenenfalls desintegriert wird.
22. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Gips ist.
23. Verfahren nach Punkt 22, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips eine spezifische Oberflächengröße von mehr als

2000 cm²/g, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren, hat.

24. Verfahren nach Punkt 23 oder 24, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von 1 bis 95 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugegeben wird.
25. Verfahren nach einem der Punkte 22 bis 24, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von Gips mit einem milden Trocknen der resultierenden Mischung kombiniert wird.
26. Verfahren nach Punkt 25, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von Gips mit dem Trocknen bei einer Temperatur unter 120 °C, vorzugsweise dem Trocknen bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis 60 °C, kombiniert wird.
27. Verfahren nach Punkt 25, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat in einem Mischer zugegeben und die resultierende Mischung in einem Trockner, beispielsweise einer Trocknungstrommel, getrocknet und anschließend gegebenenfalls desintegriert wird.
28. Verfahren nach einem der Punkte 22 bis 27, gekennzeichnet dadurch, daß Hemihydrat oder Anhydrit oder eine Mischung davon anstelle von oder zusammen mit Gips verwendet wird.
29. Verfahren nach einem der Punkte 22 bis 28, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips, das Hemihydrat, der Anhydrit oder die Mischung davon einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert in dem Bereich von 5 bis 7, hat.

30. Verfahren nach Punkt 29, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips, das Hemihydrat, der Anhydrit oder die Mischung davon einen pH-Wert von etwa 6 hat.
31. Verfahren nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß das technische oder handelsübliche Eisen(II)sulfatheptahydrat mit Gips gemischt ist, der als Ausgangsmaterial in der Zementindustrie verwendet wird.
32. Verfahren nach Punkt 31, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des Gipses zwischen 1 und 95 Gew.-%, bezogen auf die resultierende Mischung, liegt.
33. Verfahren nach einem der Punkte 29 bis 32, gekennzeichnet dadurch, daß das Hemihydrat oder der Anhydrit oder eine Mischung davon anstelle von oder zusammen mit dem Gips verwendet wird.
34. Verfahren nach Punkt 32 oder 33, gekennzeichnet dadurch, daß das Mischungsverhältnis zwischen Eisen(II)sulfatheptahydrat und dem Gips, dem Hemihydrat, dem Anhydrit oder der Mischung davon zwischen 1 : 2 und 1 : 50, insbesondere zwischen 1 : 5 und 1 : 20, beispielsweise bei etwa 1 : 10, liegt.
35. Verfahren nach einem der Punkte 31 bis 34, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert in dem Bereich von 5 bis 7, hat.
36. Verfahren nach Punkt 35, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips einen pH-Wert von etwa 8 hat.

37. Trockene Zementmischung, die hergestellt ist nach dem Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 36.
38. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen, im wesentlichen frei fließenden Eisen(II)sulfathydrat-Produkts mit einem hohen Verhältnis zwischen Eisen(II)-Ionen und Gesamteisen und einer geringen Korrosivität aus einem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)-sulfatheptahydrat-Produkt, das bei der Handhabung und Lagerung in Silos und Beschickungstrichtern zum Zusammenbacken neigt, gekennzeichnet dadurch, daß das locker gebundene Wasser des Produkts als Ursache für das Zusammenbacken durch eine oder mehr Behandlungen nicht-verfügbar gemacht wird, die aus dem milden Trocknen, kombiniert mit der Pulververdünnung, der Pulververdünnung, der physikalischen Absorption und der chemischen Absorption ausgewählt werden.
39. Verfahren nach Punkt 38, gekennzeichnet dadurch, daß das locker gebundene Wasser in dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat-Produkt durch Mischen des technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrats mit einem Wasser absorbierenden Pulver nicht-verfügbar gemacht wird.
40. Verfahren nach Punkt 39, gekennzeichnet dadurch, daß das Wasser absorbierende Pulver ein Pulver mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als etwa $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ist.
41. Verfahren nach Punkt 39 oder 40, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver ein Pulver ist, das Wasser absorbieren kann, indem es chemisch damit reagiert.

42. Verfahren nach Punkt 41, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver aus basischen anorganischen Pulvern ausgewählt wird.
43. Verfahren nach Punkt 39, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver aus Pulvern oder Pulvermischungen ausgewählt wird, die als Nebenprodukte, als Ausgangsmaterialien oder Abfallprodukte in der Zementindustrie anfallen, wie z. B. Ton, Flugasche, Schlacke, Kalk, Gips, Filterstaub, und Produkten, die in der Zementindustrie leicht zugänglich sind, wie z. B. Zement.
44. Verfahren nach Punkt 43, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Flugasche aus Kohlekraftwerken ist.
45. Verfahren nach Punkt 44, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche eine Flugasche mit einer spezifischen Oberflächengröße von etwa 2000 bis 5000 cm²/g, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren ist.
46. Verfahren nach Punkt 45, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche eine spezifische Oberflächengröße von etwa 3000 bis 4000 cm²/g, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren, hat.
47. Verfahren nach einem der Punkte 39 bis 46, gekennzeichnet dadurch, daß die Menge des zugegebenen Pulvers in dem Bereich von 1 bis 95 %, bezogen auf das resultierende Produkt, liegt.
48. Verfahren nach Punkt 47, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Flugasche ist.

49. Verfahren nach Punkt 48, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von etwa 20 bis 70 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugegeben wird.
50. Verfahren nach Punkt 49, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von 40 bis 70 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugegeben wird.
51. Verfahren nach Punkt 50, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von etwa 50 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugegeben wird.
52. Verfahren nach einem der Punkte 39 bis 51, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe des Pulvers mit einer Trocknung unter Bedingungen, wie sie in einem der Punkte 2 bis 5 angegeben sind, kombiniert wird.
53. Verfahren nach Punkt 52, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von 20 bis 70 % Flugasche, bezogen auf das gesamte resultierende Produkt, mit einem Trocknen bei einer Temperatur unter 120 °C, vorzugsweise einem Trocknen bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis 60 °C, kombiniert wird.
54. Verfahren nach Punkt 53, gekennzeichnet dadurch, daß die Flugasche dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat in einem Mischer zugegeben wird und die resultierende Mischung in einem Trockner, beispielsweise einer Trocknungstrommel, gemischt wird und

danach gegebenenfalls desintegriert wird.

55. Verfahren nach Punkt 44, gekennzeichnet dadurch, daß das Pulver Gips ist.
56. Verfahren nach Punkt 55, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips eine spezifische Oberflächengröße von mehr als etwa $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$, bestimmt nach dem Blaine-Verfahren, hat.
57. Verfahren nach Punkt 55 oder 56, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips dem Eisen(II)sulfatheptahydrat in einer Menge von 1 bis 95 %, bezogen auf das resultierende Produkt, zugegeben wird.
58. Verfahren nach einem der Punkte 55 bis 57, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von Gips mit einem milden Trocknen der resultierenden Mischung kombiniert wird.
59. Verfahren nach Punkt 58, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe von Gips mit einem Trocknen bei einer Temperatur unter 120°C , vorzugsweise mit einem Trocknen bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 20 bis 60°C , kombiniert wird.
60. Verfahren nach Punkt 59, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips dem technischen oder handelsüblichen Eisen(II)sulfatheptahydrat in einem Mischer zugegeben wird und die resultierende Mischung in einem Trockner, beispielsweise einer Trocknungstrommel, getrocknet und danach gegebenenfalls desintegriert wird.

61. Verfahren nach einem der Punkte 55 bis 60, gekennzeichnet dadurch, daß das Hemihydrat oder der Anhydrit oder eine Mischung davon anstelle von oder zusammen mit dem Gips verwendet wird.
62. Verfahren nach einem der Punkte 55 bis 61, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips, das Hemihydrat, der Anhydrit oder die Mischung, gemischt mit dem Eisen(II)sulfat-heptahydrat, einen pH-Wert von höchstens 7, insbesondere einen pH-Wert in dem Bereich von 5 bis 7, hat.
63. Verfahren nach Punkt 62, gekennzeichnet dadurch, daß der Gips, das Hemihydrat, der Anhydrit oder die Mischung davon einen pH-Wert von etwa 6 hat.
64. Verfahren nach einem der Punkte 55 bis 63, gekennzeichnet dadurch, daß das Eisen(II)sulfatheptahydrat mit Gips, Hemihydrat, Anhydrit oder einer Mischung davon gemischt wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Eisen(II)sulfatheptahydrat und dem Gips, dem Hemihydrat oder dem Anhydrit in dem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 50, insbesondere zwischen 1 : 5 und 1 : 20, beispielsweise bei etwa 1 : 10, liegt.
65. Im wesentlichen frei fließendes Produkt, das wasserlösliches Eisen(II)sulfathydrat enthält, das nach dem Verfahren nach einem der Punkte 38 bis 63 hergestellt ist.
66. Im wesentlichen frei fließende Pulverzusammensetzung, die Eisen(II)sulfathydrat im Gemisch mit einem Wasser absorbierenden pulverförmigen Material enthält, wobei

das Eisen(II)sulfatheptahydrat des frei fließenden Pulvers in Wasser leicht löslich ist und ein hohes Verhältnis von Eisen(II)ionen zum Gesamteisengehalt in dem Eisen(II)sulfatheptahydrat aufweist.

67. Zusammensetzung nach Punkt 66, gekennzeichnet dadurch, daß das absorbierende pulverförmige Material aus Pulvern oder Pulvermischungen ausgewählt wird, die als Nebenprodukte, Ausgangsmaterialien oder Abfallprodukte in der Zementindustrie anfallen, wie z. B. Ton, Flugasche, Schlacke, Kalk, Gips, Filterstaub, und Produkten, die in der Zementindustrie leicht zugänglich sind, wie z. B. Zement.
68. Zusammensetzung nach Punkt 67, gekennzeichnet dadurch, daß das pulverförmige Material Flugasche aus Kohlekraftwerken ist.
69. Zusammensetzung nach Punkt 67, gekennzeichnet dadurch, daß das pulverförmige Material Gips ist.